การกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริมการทนแรงกระแทกของพอลิไวนิลคลอไรด์

นาย กิติกร จามรดุสิต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-245-9
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17556447x

GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE ONTO NATURAL RUBBER AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE)

Mr. Kitikorn Charmondusit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 947-637-245-9

Thesis Title	GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE ONTO NATURAL RUBBER AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE)
By	Mr. Kitikorn Charmondusit
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for Master's Degree

.....Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

.....Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Co-advisor

(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

.....Member

(Professor Somsak Damronglerd, Ph.D.)

.....Member

(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

กิติกร จามรดุสิต : การกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริมการทนแรงกระแทกของพอลิไวนิลคลอไรด์ อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ศ. ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : รศ. ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์, 108 หน้า. ISBN 974-637-245-9

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตและสไตรีนบนยางธรรมชาติในภาวะอิมัลชัน โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน อันได้แก่ ความเข้มข้นของโมโนเมอร์เมทิลเมทาคริเลต และโมโนเมอร์สไตรีน ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน ความเข้มข้นของตัวริ่เริ่ม และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ยังได้ศึกษาหาประสิทธิภาพการกราฟต์และสัดส่วนการกราฟต์ของกราฟต์ยางธรรมชาติ เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของ S/MMA และความถี่ของการเกิดโซ่กราฟต์บนโซ่หลักของยางธรรมชาติหาได้โดยเทคนิค GPC โครงสร้างทางเคมีของโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ตรวจสอบด้วยนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์หาธาตุ CHO จากการศึกษาพบว่าภาวะเหมาะสมในการเตรียมกราฟต์ยางธรรมชาติ คือ ภาวะที่ใช้โมโนเมอร์ 100 ส่วนโดยน้ำหนักต่อ 100 ส่วนโดยน้ำหนักของยางธรรมชาติ ความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก ความเข้มข้นของตัวริ่เริ่ม 1.5 ส่วนโดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

งานวิจัยนี้มีการศึกษาการนำกราฟต์ยางธรรมชาติเพื่อเป็นสารเสริมการทนแรงกระแทกใน PVC โดยการเตรียมพลาสติกผสมของกราฟต์ยางธรรมชาติกับ PVC ศึกษาผลของอัตราส่วนของกราฟต์ยางธรรมชาติและ PVC ต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ได้แก่ ความทนแรงดึง ความทนแรงกระแทก และความแข็ง จากการศึกษาพบว่า ค่าความทนแรงดึง และความแข็งลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณกราฟต์ยางธรรมชาติ แต่ค่าการยืดออกจนขาด และความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ กราฟต์ยางธรรมชาติ ปริมาณกราฟต์ยางธรรมชาติที่เหมาะสม คือ 10 และ 15 ส่วนต่อ PVC 100 ส่วน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา ปิโตรเคมี และวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C827641 : MAJOR PETROCHEMISTRY
KEY WORD: METHYL METHACRYLATE / STYRENE / POLY(VINYL CHLORIDE) / GRAFT COPOLYMERIZATION / IMPACT MODIFIER
KITIKORN CHARMONDUSIT : GRAFTING OF METHYL METHACRYLATE AND STYRENE ONTO NATURAL RUBBER AS IMPACT MODIFIER FOR POLY(VINYL CHLORIDE) THESIS ADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : ASSOC. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D. 108 pp. ISBN 947-637-245-9.

The graft copolymerization of methyl methacrylate and styrene onto natural rubber in the emulsion process was studied. The graft copolymerization was carried out by varying concentration of methyl methacrylate and styrene monomers, emulsifier concentration, initiator concentration, and reaction temperature. The grafting efficiency, graft ratio and degree of monomers conversion were reported. The molecular weights of free S/MMA and the frequency of graft chain on backbone rubber were determined by the gel permeation chromatography (GPC) technique. The copolymer composition was determined by Nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and Elemental analyzer. The optimum conditions of graft copolymerization were 100 parts by weight of monomer per 100 parts by weight of natural rubber latex, the emulsifier concentration of 1.5 parts by weight, the initiator concentration of 1.5 parts by weight, and temperature of 70°C for 8 hours.

The grafted natural rubber product could be used as an impact modifier for PVC was studied. The grafted natural rubber product (5, 10, 15, and 20 phr) and PVC blend were prepared. The effect of grafted natural rubber product and PVC ratio on tensile properties, Izod impact strength, and hardness were investigated. The tensile strength and hardness decreased with increasing the grafted natural rubber product, but the elongation at break and impact strength increased with increasing the grafted natural rubber. The appropriate grafted natural rubber product used were 10 and 15 phr.

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต K. Charmondusit

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his sincere thank to advisor, Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D. and co-advisor, Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D., for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this research. In addition, he is also grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D., Professor Somsak Damronglerd, Ph.D., Naunphun Chantarasiri, Ph.D., for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially valuable.

The author also thanks for the research financial supports from Chulalongkorn University and many thanks are going to the Petroleum and Petrochemical College, Chulongkorn University, the Department of Industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok, and UNDO/IAEA Regional Industrial Project Office for Atomic Energy for Peace for their hospitality in providing equipment and chemicals. Many thanks are going to Thai Plastic and Chemical Public Company Limited and Thai Rubber Latex Corporation (Thailand) Public Company Limited who provided the materials.

Thanks go towards everyone who has contributed suggestions and supports throughout this work. Finally, he owes very deep and thanks to his family for their love, support and encouragement.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT (in English)	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
ABBREVIATIONS	xv
CHAPTER 1 : INTRODUCTION	1
Objective	2
Scope of the investigation	2
CHAPTER 2 : THEORY AND LITERATURE REVIEW	4
2.1 Natural Rubber	4
2.1.1 Natural Rubber in Thailand	5
2.1.2 The Chemical Formula of Natural Rubber	6
2.1.3 Composition of Natural Rubber Latex	8
2.1.4 Processing of Natural Rubber Latex	9
2.1.5 Modification of Natural Rubber	9
2.2 Graft Copolymers	11
2.3 Graft Copolymers from Natural Rubber	12
2.4 Core-Shell Emulsion Copolymerization	13
2.5 Impact Modifiers for PVC	14
2.5.1 Impact Modification Theory	14
2.5.2 Internal Modification of PVC	15
2.5.3 Elastomers as PVC Toughners	16

CONTENTS (continued)

PAGE

2.5.4 Modern Impact Modifiers..... 17

2.5.5 Effect of PVC Impact Modifier Morphology and Interaction. 19

2.6 Literature Reviews..... 22

CHAPTER 3 : EXPERIMENTAL..... 27

3.1 Chemical..... 27

3.2 Glassware..... 28

3.3 Equipment..... 28

3.4 Procedure..... 29

3.4.1 Purification of monomer..... 29

3.4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber..... 29

3.5 Characterization..... 33

3.5.1 Determination of grafting efficiency and graft ratio..... 33

3.5.2 Determination of the morphology of grafted natural rubber. 33

3.5.3 Determination of average molecular weight of free S/MMA 33

3.5.4 Determination of graft copolymer composition..... 34

3.5.5 Determination of thermal properties of the grafted natural rubber..... 35

3.6 Blending of Grafted Natural Rubber and PVC..... 35

3.7 Mechanical Testing..... 36

CHAPTER 4 : RESULT AND DISCUSSION..... 39

4.1 Properties of Natural Rubber Latex..... 39

4.2 Preparation of Grafted Natural Rubber..... 40

4.2.1 Effect of Monomer Content..... 41

4.2.2 Effect of Emulsifier Concentration..... 44

4.2.3 Effect of Initiator Concentration..... 48

CONTENTS (continued)

PAGE

4.2.1 Effect of Reaction Temperature..... 51

4.2.4.1 Effect of Reaction Temperature on the %grafted NR degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio..... 52

4.2.4.2 Effect of Reaction Temperature on the free S/MMA chain length and graft frequency..... 55

4.2.4.3 Effect of Reaction Temperature on the copolymer composition of grafted natural rubber..... 58

4.3 Thermal Properties of Grafted Natural Rubber..... 63

4.4 Blending of Grafted NR Product and PVC..... 64

4.4.1 Properties of PVC and Grafted NR Product..... 64

4.4.2 Mechanical Properties of the PVC Blended with Grafted NR Product..... 66

4.4.3 Scanning Electron Microscopy..... 72

CHAPTER 5 : CONCLUSION..... 74

5.1 The Preparation of Grafted Natural Rubber..... 74

5.2 The Production of PVC/Grafted NR Product Blends..... 75

Suggestion..... 76

REFERENCES..... 77

APPENDIX A..... 80

APPENDIX B..... 82

APPENDIX C..... 88

APPENDIX D..... 95

APPENDIX E..... 90

APPENDIX F..... 100

APPENDIX G..... 106

VITA..... 108

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 World production of natural rubber in 1996	5
2.2 Thailand exports of rubber by types in 1996	6
3.1 The range of parameters investigated in the graft copolymerization	30
4.1 Type properties of natural rubber latex	40
4.2 Effect of styrene and methyl methacrylate content on the closed shell of grafted natural rubber latex	42
4.3 Effect of emulsifier concentration on the %grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio	45
4.4 Effect of initiator concentration on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio	49
4.5 Effect of reaction temperature on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio	52
4.6 Effect of reaction temperature on the molecular weight of free S/MMA and graft frequency	56
4.7 The assignment for the FT-IR spectrum of the grafted natural rubber	58
4.8 Effect of reaction temperature on the copolymer composition of grafted natural rubber	61
4.9 Typical data of PVC SG660	64
4.10 Effect of grafted NR product content on the mechanical properties of the PVC/grafted NR product blends	68
4.11 Effect of MBS content on the mechanical properties of the PVC/MBS blends	68
5.1 Effect of various factors on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio	75
A Extraction time of the free polymer	80

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
B1 Effect of emulsifier concentration, initiator concentration, and reaction temperature on the % grafted NR, degree of monomers conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	84
B2 Effect of reaction temperature on graft frequency.....	86
B3 The average %grafted NR, degree of monomer conversion, grafting efficiency, and graft ratio.....	87
D1 The ratio of styrene and methyl methacrylate in grafted natural rubber calculate from the signal area of NMR spectra.....	95
E1 Analysis of CHO in grafted natural rubber extracted from the grafted natural rubber.....	99
F1.1 Tensile strength of PVC blended with grafted NR product and MBS...	93
F1.2 Elongation at break of PVC blended with grafted NR product and MBS.....	103
F1.3 Modulus of PVC blended with grafted NR product and MBS.....	104
FII Impact strength of PVC blended with grafted NR product and MBS..	105
FIII Hardness of PVC blended with grafted NR product and MBS.....	106

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Unit cell structure of natural rubber molecule.....	8
2.2 Impact vs Processing conditions acrylic modified PVC.....	21
2.3 Impact vs Processing conditions EVA-modified PVC.....	21
2.4 Impact vs Processing conditions CPE-modified PVC.....	22
3.1 Apparatus for emulsion graft copolymerization of monomer styrene and methyl methacrylate onto natural rubber latex.....	31
3.2 Schematic of Izod type test specimen.....	36
3.3 Schematic of tensile test specimen.....	37
4.1 Transmission electron micrograph of completed closed shell of grafted natural rubber latex.....	43
4.2 Transmission electron micrograph of grafted natural rubber latex.....	43
4.3a Effect of emulsifier concentration on the %grafted NR, %free NR, and %free S/MMA.....	46
4.3b Effect of emulsifier concentration on the degree of monomers conversion and grafting efficiency.....	46
4.3c Effect of emulsifier concentration on the graft ratio.....	47
4.4a Effect of initiator concentration on the %grafted NR, %free NR, and %free S/MMA.....	49
4.4b Effect of initiator concentration on the degree of monomers conversion and grafting efficiency.....	50
4.4c Effect of initiator concentration on the graft ratio.....	50
4.5a Effect of reaction temperature on the %grafted NR, %free NR, and %free S/MMA.....	53

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.5b Effect of reaction temperature on the degree of monomers conversion and grafting efficiency	53
4.5c Effect of reaction temperature on the graft ratio	54
4.6 Effect of reaction temperature on the molecular weight of free S/MMA.	56
4.7 Effect of reaction temperature on the graft frequency	57
4.8 The FT-IR spectrum of grafted natural rubber	59
4.9 Effect of reaction temperature on the composition of grafted natural rubber	62
4.10 DSC thermogram of grafted natural rubber	63
4.11a The tensile strength of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends	69
4.11b The elongation at break of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends	69
4.11c The modulus of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends	70
4.12 The hardness of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends	70
4.13 The impact strength of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends	71
4.14 SEM photomicrograph of fracture surface of the PVC/MBS blend	73
4.15 SEM photomicrograph of fracture surface of the PVC/grafted NR product blend	73
A Extraction time of free polymer	81
C.1 The calibration curve, standard of polystyrene from GPC chromatogram	89

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
C.2 GPC chromatogram of natural rubber.....	89
C.3 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 40 °C for 8 hours.....	90
C.4 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 50 °C for 8 hours.....	91
C.5 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 60 °C for 8 hours.....	92
C.6 GPC chromatogram of free S/MMA from the products of graft copolymerization at 70 °C for 8 hours.....	93
D.1 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 40 °C for 8 hours.....	95
D.2 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 50 °C for 8 hours.....	96
D.3 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 60 °C for 8 hours.....	96
D.4 NMR spectrum of grafted natural rubber from the products of graft copolymerization at 70 °C for 8 hours.....	97
G The testing of oven heat stability of PVC/grafted NR product blends and PVC/MBS blends at 177°C for 120 min.....	107

ABBREVIATIONS

b.p.	:	Boiling point
CHO	:	Carbon hydrogen oxygen
DSC	:	Differential scanning calorimetry
FT-IR	:	Fourier transform infrared spectroscopy
NMR	:	Nuclear magnetic resonance spectroscopy
GPC	:	Gel permeation chromatrography
LPE	:	Light petroleum ether
$\bar{M}_n$	:	Number-average molecular weight
$\bar{M}_w$	:	Weight-average molecular weight
$\bar{M}_z$	:	z-average molecular weight
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	:	Polydispersity of polymer
MMA	:	Methyl methacrylate
PS	:	Poly(styrene)
PMMA	:	Poly(methyl methacrylate)
PVC	:	Poly(vinyl chloride)
S	:	Styrene
SEM	:	Scanning electron microscope
THF	:	Tetrahydrofuran
T_g	:	Glass transition temperature
U.V.	:	Ultraviolet

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย